

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C07C 68/04, 69/96</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/47544</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 17. August 2000 (17.08.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/00340 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 18. Januar 2000 (18.01.00)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 05 222.0      9. Februar 1999 (09.02.99)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> GÖDECKE AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Salzufer 16, D-10587 Berlin (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BARTH, Hubert [DE/DE]; Bertold-Brecht-Weg 6, D-79312 Emmendingen (DE). STEINER, Klaus [DE/DE]; Jörg-Erb-Weg 6, D-79312 Emmendingen (DE). SCHNEIDER, Simon [DE/DE]; Alte Strasse 28a, D-79249 Merzhausen (DE). BAYER, Ulrich [DE/DE]; Weickmannstrasse 25, D-89077 Ulm (DE). WESTERMAYER, Manfred [DE/DE]; Kandelstrasse 62, D-79194 Gundelfingen (DE). WOLFSPERGER, Ulrike [DE/DE]; Gewerbestrasse 84, D-79194 Gundelfingen (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> MANSMANN, Ivo usw.; Gödecke AG, Mooswaldallee 1, D-79090 Freiburg (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING SYMMETRICAL AND ASYMMETRICAL CARBONATES <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SYMMETRISCHEN UND UNSYMMETRISCHEN CARBONATEN  <div style="text-align: center;"> <math display="block">\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}' \quad (\text{I})</math> <math display="block">\text{R}-\text{OH} \quad (\text{II})</math> <math display="block">\text{R}'-\text{HAL} \quad (\text{III})</math> </div> <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for preparing symmetrical and asymmetrical carbonates of the general formula (I) by reacting alcohols of the general formula (II) and alkyl or aryl halides of the general formula (III) with carbon dioxide and cesium carbonate at ambient temperature in dipolar aprotic solvents.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verfahren zur Herstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Carbonaten der allgemeinen Formel (I) durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel (II) und Alkyl- bzw. Arylhaliden der allgemeinen Formel (III), mit Kohlendioxid und Cesiumcarbonat bei Raumtemperatur in dipolar aprotischen Lösungsmitteln.</p>		

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

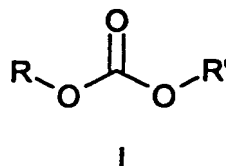
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Herstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Carbonaten

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Carbonaten der allgemeinen Formel I



- worin R und R' gleich oder verschieden sind und eine  
10 geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine unsubstituierte oder mit bis zu drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, Halogenatomen, mit einer Cyanogruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe oder einer Alkoxycarbonylgruppe mit bis zu 4 C-Atomen  
15 substituierte Benzylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Alkenylgruppe bedeuten. Der Begriff Aralkylgruppe umfaßt einen niederen Alkylrest mit 2 bis 10 C-Atomen, worin bis zu zwei H Atome durch Phenylgruppen ersetzt sind, die gegebenenfalls wiederum mit einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer  
20 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, einer Cyanogruppe, einer Nitrogruppe,

einer Trifluoromethylgruppe, einer Alkoxycarbonylgruppe mit bis zu 4 C-Atomen oder mit bis zu drei Halogenatomen substituiert sein können. Der Begriff Alkenyl bezeichnet einen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 5 C-Atomen.

Organische Carbonate spielen eine wichtige Rolle als Lösungsmittel, als Zwischenprodukte für zahlreiche Synthesen und als Produkte für spezielle Anwendungsgebiete, z.B. in der Agrikulturchemie oder der Medizinischen Chemie (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed., Vol. A5, S. 197, 1986; KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>th</sup> Ed., Vol. 4, S. 766, 1978; Abbas-Alli G. Shaikh, Chem. Rev. 1996, 96, 951-976).

Die Herstellung offenkettiger organischer Carbonate kann z.B. erfolgen (i) aus Phosgen und Hydroxyverbindungen, (ii) aus Halogenameisensäuren durch Umsetzung mit Hydroxyverbindungen, (iii) durch Alkylierung von Alkalimetallcarbonaten (iv) durch Umesterung von Kohlensäurediestern oder (v) aus Kohlendioxid und Alkoholen unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren oder aber nach anderen speziellen Verfahren (H. Hagemann, HOUBEN WEYL, E4, S. 65, 1983; Abbas Alli G. Shaikh, Chem. Rev. 1966, 96, 951).

Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten, die die Verwendung des hochgiftigen Phosgens vermeiden, das vorhandene Kohlendioxid nutzen können und von einfachen Rohstoffen ausgehen, sind aus industrieller sowie organisch-präparativer Sicht von besonderem Interesse.

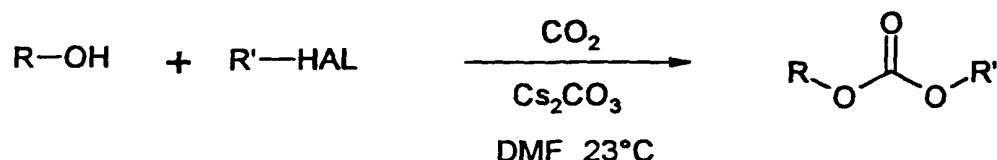
Angeregt durch eine Arbeit von Ken J. Butcher zur Herstellung von Carbamaten aus Aminen und Kohlendioxid (Ken

J. Butcher, Synlett 1994, 825) wurde von uns untersucht, ob sich Alkohole der allgemeinen Formel II unter Verwendung von Kohlendioxid, Cesiumcarbonat und Alkyl- bzw. Arylhaliden der allgemeinen Formel III,

5



wobei R und R' die oben genannte Bedeutung besitzen und HAL für Chlor, Brom oder Iod steht, in organische Carbonate der allgemeinen Formel I überführen lassen (Schema 1):



- 10 Aufgrund der geringeren Nucleophilie der OH-Gruppe in Alkoholen im Vergleich zur NH<sub>2</sub>-Gruppe in Aminen und aufgrund der in der Literatur beschriebenen speziellen Methoden zur Herstellung von Carbonaten aus Kohlendioxid (Abbas-Alli G. Shaikh, Chem. Rev. 1996, 96, 951, 966, ) war  
15 ein synthetischer Zugang zu Carbonaten unter Verwendung des Systems Kohlendioxid/Cesiumcarbonat bei niedrigen Temperaturen nicht zu erwarten.

Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß sich organische Carbonate der allgemeinen Formel I unter sehr

milden und präparativ einfachen Bedingungen in Gegenwart von Alkalicarbonaten, insbesondere Cesiumcarbonat, aus Alkoholen der allgemeinen Formel II und Alkyl- bzw. Arylhalogeniden der allgemeinen Formel III herstellen lassen. Für diese Reaktion ist überraschenderweise kein weiterer Katalysator erforderlich. Die präparative Vorgehensweise ist wie folgt:

Der Alkohol und ein 2 bis dreifacher molarer Überschuss an Cesiumcarbonat werden in einem geeigneten dipolar aprotischen Lösungsmittel wie z.B. Dimethylformamid, Acetonitril, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter gutem Rühren wird nun bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß 4 bis 6 Stunden Kohlendioxidgas in die Reaktionsmischung eingeleitet (ca. 5 Blasen/Sekunde). Das Kohlendioxid wird hierbei durch Verdampfenlassen von Trockeneis erzeugt, das sich in einem Erlenmeyerkolben befindet, der mit dem Reaktionsgefäß über ein Gaseinleitungsrohr verbunden ist. Nun fügt man in einer Portion 1 Equivalent (bezogen auf den Alkohol) des betreffenden Alkyl- bzw. Aryl-halogenids der allgemeinen Formel III, gelöst in wenig Lösemittel, zur Reaktionsmischung, leitet 1 Stunde weiter Kohlendioxid ein, fügt nochmals 5-100%, vorzugsweise 10%, der ursprünglichen Alkyl- bzw. Arylhalogenidmenge hinzu und verschließt dann das Reaktionsgefäß. Bei geschlossenem Reaktionsgefäß rührt man nun 24 Stunden bis 3 Tage bei Raumtemperatur weiter. Danach gießt man die Reaktionsmischung auf Wasser, extrahiert das Produkt mit Essigester und reinigt das so erhaltene Rohprodukt mit den in der präparativen organischen Chemie üblichen Methoden, z.B. durch

Chromatographie oder Kristallisation. Bevorzugtes Lösungsmittel für die beschriebene Reaktion ist Dimethylformamid.

Die Reaktionsbedingungen sind sehr milde, es werden viele funktionelle Gruppen, wie z.B. die Doppelbindung, die Nitrogruppe, die Alkoxycarbonylgruppe, die Cyanogruppe, Halogengruppen und Alkoxygruppen an Aromaten toleriert. Die Ausgangsmaterialien, - Alkohole und Alkyl- und Arylhalogenide - sind einfach herstellbar und stehen in großer Zahl käuflich zur Verfügung. Sehr einfach gestalten sich die Bedingungen zum Aufarbeiten der Reaktion.

Unter der Annahme, daß Cesiumcarbonat aus dem extrahierten, wässrigen Rückstand wiederhergestellt werden kann, ist die Methode geeignet, gasförmiges Kohlendioxid an einfache käufliche Ausgangsmaterialien wie Alkohole und Alkyl- bzw. Arylhalogenide zu binden und dadurch wertvolle, energiereiche Zwischenprodukte zu erzeugen.

In diesem Sinne ist das genannte Verfahren ein wertvoller Beitrag zu einer umweltfreundlichen Chemie.

Wegen der Einfachheit des Verfahrens ist die Vorgehensweise auch hervorragend als Basis für eine 'High Throughput Synthesis' geeignet. Hierzu müßten in einer Kohlendioxid-Begasungs-Apparatur, die DMF-Lösungen entsprechender Alkohole enthalten, gleichzeitig mit CO<sub>2</sub> für einige Stunden begast werden. Danach sind die entsprechenden Alkyl- bzw. Arylhalogenide zuzudosieren, die Gefäße zu verschließen und für 24 Stunden bis 3 Tage bei Raumtemperatur zu rühren. Danach sind die gebildeten Carbonate in einfacher Weise zu isolieren.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht und erläutert.

### Beispiel 1

Dibenzylcarbonat

5 aus Benzylalkohol und Benzylbromid

In eine Suspension von 0.45 g Benzylalkohol, und 3.0 g Cesiumcarbonat in 30 mL trockenem Dimethylformamid, die sich in einem 50 mL Dreihalskolben befindet, wird 4 Std. unter gutem Rühren bei Raumtemperatur Kohlendioxidgas  
10 eingeleitet. Man fügt 0.7 g Benzylbromid, gelöst in wenig DMF, hinzu, leitet 1 Std. weiter Kohlendioxid ein, versetzt nochmals mit 0.1 g Benzylchlorid und verschließt dann luftdicht das Reaktionsgefäß. Die Reaktionsmischung wird nun 2 Tage bei Raumtemperatur weitergerührt. Danach gießt  
15 man die Reaktionsmischung auf 50 mL Wasser (Vorsicht: exotherme Reaktion) und extrahiert das Produkt 3 mal mit jeweils 50 mL Essigester. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotavapor eingeeengt. Das im öligen Rückstand zusammen mit dem Produkt  
20 befindliche Dimethylformamid wird am Rotavapor durch azeotrope Destillation mittels Toluol bei 40 mbar/50°C entfernt. Der Rückstand wird an 130 g Silica Gel (0.040 - 0.063 mm) mit Toluol als Elutionsmittel chromatographiert. Man erhält  
25 0.95 g Produkt, Fp. 30 - 31°C.

Die folgenden Beispiele wurden in Analogie zu Beispiel 1 durchgeführt (Reaktionszeit in Stunden/Ausbeute):



**Beispiel 2**

Benzyl-2-phenylethylcarbonat, Öl  
aus 2-Phenylethanol und Benzylbromid  
48/93%

**5 Beispiel 3**

Benzyl-ethylcarbonat, Öl,  
aus Benzylalkohol und Ethylbromid  
18/73%

**Beispiel 4**

**10** Benzyl-tert. Butylcarbonat, Öl,  
aus tert. Butanol und Benzylbromid  
120/15%

**Beispiel 5**

**15** Di-Benzo[b]furan-2-yl-methylcarbonat, Öl  
aus 2-Hydroxymethylbenzo[b]furan und 2-  
Chlormethylbenzo[b]furan  
120/23%

**Beispiel 6**

**20** Benzyl-3-phenylpropylcarbonat, Öl  
aus 3-Phenylpropanol und Benzylbromid  
120/99%

**Beispiel 7**

Benzyl-4-Chlorbenzylcarbonat, Öl

aus Benzylalkohol und 4-Chlorbenzylchlorid  
64/50%

**Beispiel 8**

Benzyl-4-Methoxybenzylcarbonat, Öl

5 aus Benzylalkohol und 4-Methoxybenzylchlorid  
88/64.4%

**Beispiel 9**

Benzyl-4-Methylbenzylcarbonat, Öl

10 aus Benzylalkohol und 4-Methylbenzylchlorid  
64/52.3%

**Beispiel 10**

Benzyl-2,4-Dichlorbenzylcarbonat, Öl

aus Benzylalkohol und 2,4-Dichlorbenzylchlorid  
64/49%

**15 Beispiel 11**

4-Chlorbenzyl-2-phenylethylcarbonat, Öl

aus 2-Phenylethanol und 4-Chlorbenzylchlorid  
64/32.7%

**Beispiel 12**

20 Di-4-Methoxybenzylcarbonat, Fp 73°C

aus 4-Methoxybenzylalkohol und 4-Methoxybenzylchlorid  
88/72%

**Beispiel 13**

Di-2,4-Dichlorbenzylcarbonat, Öl  
aus 2,4-Dichlorbenzylalkohol und 2,4-Dichlorbenzylchlorid  
64/70.5%

**5 Beispiel 14**

Di-4-Methylbenzylcarbonate, Fp 55°C  
aus 4-Methylbenzylalkohol und 4-Methylbenzylbromid  
88/40%

**Beispiel 15**

**10** Di-4-Chlorbenzylcarbonat, Fp 94°C  
aus 4-Chlorbenzylalkohol und 4-Chlorbenzylbromid  
64/78.3%

**Beispiel 16**

**15** Di-4-Chlorbenzylcarbonat, Fp 97°C  
aus 4-Chlorbenzylalkohol und 4-Chlorbenzylchlorid  
64/54.8%

**Beispiel 17**

**20** (±)-Benzyl-2-Methyl-2-phenylethylcarbonat, Öl  
aus (±)-2-Methyl-2-phenylethylalkohol und Benzylbromid  
64/63.1%

**Beispiel 18**

Benzhydryl-Benzylcarbonat, Fp 72°C  
aus Benzhydrol und Benzylbromid  
64/71.2%

**5 Beispiel 19**

(±)-Benzyl-1-Phenylethylcarbonat, Öl  
aus (±)-1-Phenylethanol und Benzylbromid  
64/57.1%

**Beispiel 20**

10 Benzyl-3-Phenylpropylcarbonat, Öl  
aus 3-Phenylpropanol und Benzylbromid  
120/99%

**Beispiel 21**

(±)-Benzyl-1-Methyl-2-phenylethylcarbonat, Öl  
15 aus (±)-1-Phenyl-2-propanol und Benzylbromid  
120/99%

**Beispiel 22**

Benzyl-4-Methoxycarbonylbenzylcarbonat, Fp 53°  
aus 4-Methoxycarbonylbenzylalkohol und Benzylbromid  
20 120/65%

**Beispiel 23**

Di-4-Nitrobenzylcarbonat, Fp 167° - 168°C

aus 4-Nitrobenzylalkohol und 4-Nitrobenzylbromid  
64/77%

**Beispiel 24**

Benzyl-benzo[b]furan-2-ylmethylcarbonat, Fp 59° - 60°C  
5 aus 2-Hydroxymethylbenzo[b]furan und Benzylbromid  
64/100%

**Beispiel 25**

Benzyl-4-Cyanobenzylcarbonat, Fp 54°  
aus Benzylalkohol und 4-Cyanbenzylbromid  
10 64/100%

**Beispiel 26**

Benzyl-3-Trifluormethylbenzylcarbonat, Öl  
aus Benzylalkohol und 3-Trifluormethylbenzylbromid  
48/100%

**15 Beispiel 27**

Benzyl-1-Phenylethylcarbonat, Öl  
aus Benzylalkohol und 1-Phenylethylbromid  
64/66%

**Beispiel 28**

20 Di-2-Phenylethylcarbonat, Fp 56°C  
aus 2-Phenylethanol und 2-Phenylethylbromid  
64/69.4%

**Beispiel 29**

Di-3-Phenylpropylcarbonat, Öl  
aus 3-Phenylpropanol und 3-Phenylpropylbromid  
64/98%

**5 Beispiel 30**

Benzyl-tert. Butylcarbonat, Öl  
aus Benzylalkohol und tert. Butylbromid  
64/7%

**Beispiel 31**

**10** Benzyl-4-Nitrobenzylcarbonat, Fp 68°C  
aus Benzylalkohol und 4-Nitrobenzylbromid  
64/93%

**Beispiel 32**

**15** Allyl-Benzylcarbonat, Öl,  
aus Benzylalkohol und Allylbromid  
64/80%

**Beispiel 33**

**20** Allyl-Benzylcarbonat, Öl  
aus Allylalkohol und Benzylbromid  
64/70%

**Beispiel 34**

Benzyl-Cinnamylcarbonat, Öl  
aus Zimtalkohol und Benzylbromid  
64/74.5%

**5 Beispiel 35**

(±)-Benzyl-1-Methylpropylcarbonat, Öl  
aus (±)-1-Methylpropanol und Benzylbromid  
64/58%

**Beispiel 36**

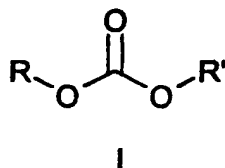
**10** Benzyl-Butylcarbonat, Öl  
aus n-Butanol und Benzylbromid  
48/58.5%

**Beispiel 37**

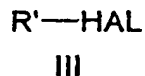
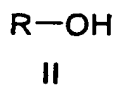
**15** Benzyl-4-Nitrobenzylcarbonat, Fp 68°C  
aus 4-Nitrobenzylalkohol und Benzylbromid  
64/80.6%

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Carbonaten der allgemeinen Formel I



- 5 in welcher  
R und R' gleich oder verschieden sind und eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine unsubstituierte oder mit bis zu drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, Halogenatomen, mit einer Cyanogruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe oder einer Alkoxycarbonylgruppe  
10 mit bis zu 4 C-Atomen substituierte Benzylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Alkenylgruppe bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkohole der  
15 allgemeinen Formel II und Alkyl- bzw. Arylhalide der allgemeinen Formel III,



in welchen R und R' die oben genannte Bedeutung besitzen und HAL für Chlor, Brom oder Iod steht,



mittels Kohlendioxid und Cesiumcarbonat in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel in organische Carbonate der allgemeinen Formel I überführt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß das Lösungsmittel Dimethylformamid, Acetonitril, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß das Kohlendioxid gasförmig in den Reaktionsansatz eingeleitet wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Alkohol (II) mit einem 2- bis 3-fachen  
15 Überschuss an Cesiumcarbonat in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel vorgelegt wird, für mehrere Stunden Kohlendioxidgas eingeleitet wird und anschließend das Halid (III) equimolar zugesetzt und die Einleitung von Kohlendioxidgas noch für einige Zeit fortgesetzt wird.
- 20 6. Symmetrische oder unsymmetrischen Carbonate der allgemeinen Formel I hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 5.



1

2

3

4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/00340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C07C68/04 C07C69/96

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FANG, SHUNNONG ET AL: "Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base" APPL. CATAL., A (1996), 142(1), L1-L3 , XP000882681 the whole document	1-6
A	BUTCHER ET AL: "Carbamate esters: a simple, mild method of formation" SYNLETT, XP000882931 cited in the application the whole document	1-5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2000

Date of mailing of the international search report

18/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Arias-Sanz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00340

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> <b>DATABASE WPI</b>                      Section Ch, Week 199515                      Derwent Publications Ltd., London, GB;                      Class A41, AN 1995-110592                      XP002134803                      &amp; JP 07 033715 A (SHOWA DENKO KK),                      3 February 1995 (1995-02-03)                 </p>	1-5
X	<p>abstract</p>	6

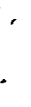
# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00340

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7033715	A	03-02-1995	NONE



# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00340

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C68/04 C07C69/96

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FANG, SHUNNONG ET AL: "Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base" APPL. CATAL., A (1996), 142(1), L1-L3 , XP000882681 das ganze Dokument	1-6
A	BUTCHER ET AL: "Carbamate esters: a simple, mild method of formation" SYNLETT, XP000882931 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-5

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Arias-Sanz, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 199515            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A41, AN 1995-110592            XP002134803            &amp; JP 07 033715 A (SHOWA DENKO KK),            3. Februar 1995 (1995-02-03)         </p>	1-5
X	<p>           Zusammenfassung            -----         </p>	6



# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00340

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 7033715    A	03-02-1995	KEINE	



1

2